

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—131903

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
A 01 N 25/12

識別記号

庁内整理番号  
7442—4H

⑬ 公開 昭和58年(1983)8月6日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 水中崩壊性の良好な粒状農薬組成物

⑯ 発明者 佐伯周二

宇治市木幡北畠27—25

⑰ 特 願 昭57—13988

⑰ 出 願 人 第一工業製薬株式会社

⑱ 出 願 昭57(1982)1月30日

京都市下京区西七条東久保町55

⑲ 発 明 者 片岡裕紀

番地

大和郡山市新町313—9

⑳ 代 理 人 弁理士 門脇清

PTO 2002-0027

S.T.I.C. Translations Branch

明 細 書

1. 発明の名称

水中崩壊性の良好な粒状農薬組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 必須の崩壊剤成分としてスルホン化モノオレフィン及び／又はビニル化合物・エチレン性不飽和ジカルボン酸共重合樹脂の水溶性塩を含有する水中崩壊性の良好な粒状農薬組成物。

(2) スルホン化共重合樹脂がスルホン化スチレン・無水マレイン酸共重合樹脂、スルホン化イソブチレン・無水マレイン酸共重合樹脂又はスルホン化スチレン・イソブチレン・無水マレイン酸共重合樹脂である特許請求の範囲第(1)項記載の組成物。

(3) スルホン化モノオレフィン及び／又はビニル化合物・エチレン性不飽和ジカルボン酸共重合樹脂の水溶性塩が組成物中0.2～0.3%の範囲内で含まれている特許請求の範囲第(1)項又は第(2)項記載の組成物。

(4) 組成物が餌物質担体を含む特許請求の範囲

第(1)項、第(2)項又は第(3)項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は水中崩壊性の良好な粒状農薬組成物、殊に硬水中においても崩壊性の良好な粒状農薬組成物に関するものである。

今日用いられている農薬の剤型には、粉剤、乳剤、水和剤、粒剤及びフロアブル剤等の種類があるが、これらの中で、粒剤は取扱いが容易で、かつ粉剤、水和剤、乳剤等と異なり、散布の際、微粉や餌滴が飛散する恐れがないため安全性も高く評価されるので、除草剤及び殺虫剤の分野で今後の発展が期待されている。

しかし現存する粒剤は、河川、湖沼の富栄養化を招いたり、その水に対する崩壊性が水の硬度により左右され、特に硬水に対し著しく低下する等という欠点を持っている。即ち、粒状農薬は、農薬の原体にベントナイト、炭酸カルシウム、クレー、タルク、カオリン等の無機餌物質担体を主成分とし、これに澱粉、ポリビニルアルコール、ゼラチン、カルボキシメチルセル

ローソナトリウム又はアルギン酸ナトリウム等の粘結剤(バインダー)とトリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム等の無機リン酸塩やポリエチレングリコール/ニルフェニルエーテル(HLB12~14)、ジアルキルスルホコハク酸エステル、ナトリウム塩、リグニンスルホン酸(ナトリウム又はアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の界面活性剤から選ばれた崩壊剤を加え、造粒されたものであるが、上の崩壊剤中、例えばリン酸塩類は、安価であっても河川、湖沼へ流出した場合、水を富栄養化させ、その結果種々の公害問題を派生し易いという欠点を持っている。また界面活性剤は、非常に硬度の高い水に対しては殆んど効果がない。

以上の公知崩壊剤の欠点に鑑み、これを改良するものとして、例えば既に特公昭48-1501号公報に記載されるような不飽和モノカルボン酸及び不飽和ジカルボン酸から成る重合体が提案されている。この後者のものは、従来の崩壊剤と比較して硬水中での崩壊性を向上させるが、それ

を意味し、具体的には、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、2-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、1-ヘキセン、2,3-ジメチル-2-ブテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどをいう。

また“ビニル化合物”とは、ビニル基( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ )を有する炭化水素又はそれから誘導されるアルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、カルボン酸又はエステル等の化合物をいい、具体的には例えばスチレン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、アクリル酸エステルなどが例示される。

また“エチレン性不飽和ジカルボン酸”とは、分子内に $-\text{C}=\text{C}-$ 結合を有するジカルボン酸を指し、具体的にはフマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等が含まれるが、工業的にはマレイン酸又はその脱水物(無水セレイン酸)が最も重要である。

でも今日要求されている水準には程遠い。本発明の目的は、公知の粒状農業用崩壊剤の欠点を改良し、硬水中の崩壊性が良好で、しかも水質を富栄養化する恐れのない新規な崩壊剤を含有する粒状農業用組成物を提供することである。

本発明者は上記公知崩壊剤の欠点を改良すべく幾多研究を積み重ねた結果、今般、スルホン化されたモノオレフィン及び/又はビニル化合物・エチレン性不飽和ジカルボン酸共重合体・エチレン性不飽和ジカルボン酸共重合樹脂の水溶性塩が、担体として無機鉱物質を含有する粒状農業の崩壊剤として使用水の硬度に影響されにくいという極めて優れた性能を有する事実を発見した。本発明はこの知見に基くもので、その骨子は粒状農業用の崩壊剤としてスルホン化モノオレフィン及び/又はビニル化合物・エチレン性不飽和ジカルボン酸コポリマーの水溶性塩を使用する点に存する。

以上の発明において、“モノオレフィン”とは一般式 $\text{C}_{12}\text{H}_{2n}$ で表わされるエチレン列炭化水

本発明に係る崩壊剤は、前記モノオレフィン及び/又はビニル化合物とエチレン性不飽和ジカルボン酸との共重合体をスルホン化後、重合体のスルホン酸基を適当な塩基性物質で塩の形に変換することにより得られるが、前記モノオレフィン及びビニル化合物は夫々単一であってもあるいは複数であってもよい。かつ複数のモノオレフィン又はビニル化合物が反応せしめられる場合、その一方がモノオレフィンで他方がビニル化合物であることもできる。本発明の目的上最も好ましい共重合樹脂の一つは、スチレン・無水マレイン酸コポリマーであるが、このものは単一のビニル化合物と無水マレイン酸との二元反応<sup>物</sup>であり、また他の好ましい共重合樹脂はイソブチレンと無水マレイン酸との二元コポリマーである。さらに、なお好ましい共重合樹脂の例であるスチレン・イソブチレン・無水マレイン酸共重合体は、1種のビニル化合物と1種のモノオレフィンと1種のエチレン性不飽和ジカルボン酸との三元コポリマーである。

以上の共重合反応は公知の共重合反応により行われることができ、例えばスチレン・無水マレイン酸コポリマーは、スチレンと無水マレイン酸をパーシメン溶媒中、過酸化ベンジイル等のラジカル触媒の存在下に150～180℃の温度で反応させることにより得られる。さらにその後のスルホン化も公知のスルホン化手段により行うことができ、例えば上で得られたスチレン・無水マレイン酸コポリマーを、ジクロルエタン又は塩化メチレン等のハロゲン系溶媒中、例えば無水硫酸、硫酸、クロルスルホン酸等の硫酸化剤と反応させると容易に目的のスルホン化樹脂を得ることができる。このスルホン化樹脂は、最後に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア、モノエタノールアミン、エチレンジアミン又はトリエタノールアミン等の無機又は有機の塩基で中和されることにより、本発明組成物として有用な水溶性塩に変換される。

本発明組成物は、粒状農業として必要な成分

である農業原体（粉末又は液状）及び担体としての前掲鉱物質粉末及びバインダーの他に、必須の成分として前記崩壊剤を含有する。崩壊剤の量は組成物全量に対し約0.2～3.0%（重量）の割合で選ばれるのがよい。もっとも、この量は一応の目安に過ぎず、対象粒剤に期待される崩壊速度の遅速、他種崩壊剤の配合の有無その他の要因により適宜実験的に決定されるべき性質のものであることは勿論である。

本発明組成物の最終形態である農業の粒状化は、一般製剤手段と同様に例えば傾斜回転パン内における転動造粒法、エクストルーダーを用いる押し出し法等の湿式造粒法又はスラグ打錠及び破砕による乾式造粒法、その他公知の手段により行われることができる。一般に、乾式造粒法は主剤の変質を防止するため好ましいが、この場合はダイやパンチへの組成物の付着を避けるため、組成物中にステアリン酸又はステアリン酸マグネシウム等の滑剤を少量添加するのが好ましい。以下実施例を掲げ発明実施の態様を説明す

表 - 1

崩壊剤番号	崩壊剤の種類
№1*	スルホン化スチレン・無水マレイン酸コポリマーのナトリウム塩
№2*	スルホン化イソブチレン・無水マレイン酸コポリマーのアンモニウム塩
№3*	スルホン化スチレン・イソブチレン・無水マレイン酸コポリマーのトリエタノールアミン塩
№4**	スチレン・無水マレイン酸コポリマーのナトリウム塩
№5**	ポリアクリル酸のナトリウム塩
№6**	ポリメタアクリル酸のアンモニウム塩
№7**	ノニルフェノール・エチレンオキシド10モル付加物
№8**	ドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩
№9**	リグニンスルホン酸のナトリウム塩

\* 本発明崩壊剤

\*\* 対照崩壊剤

るが、例示はもちろん説明用のものであって、発明の限定を意味するものではない。

#### 実施例

下記処方(I)及び(II)に示す粒状農業組成物に水を加えて混練後、押し出し式造粒機を用いて造粒し、得られた粒剤の水中崩壊性を下記試験法に従って評価した。結果を表-2に示す。

#### 処方(I)

NIP原体	9（重量％）
ベントナイト	30
炭酸カルシウム	59
カルボキシメチルセル	
ロースナトリウム	1
崩壊剤（下表-1参照）	1

#### 処方(II)

NAC原体	5（重量％）
ベントナイト	50
クレー	43
ポリビニルアルコール	1
崩壊剤	1

表 - 2

## &lt; 崩壊試験法 &gt;

直径25 cm φ、深さ4 cmのシャーレに標準硬水を深さ1 cmになるように加える。次いで両切りガラス管をシャーレの中心に直立させ、試験剤0.5 gをガラス管中に入れる。このガラス管を静かに引き上げ、粒剤の拡がった部分の最短及び最長部を5分、15分、30分毎に計測し、その平均値をもって崩壊程度のインデックスとする。

## &lt; 総合評価 &gt;

◎：水中崩壊性極めて優秀

○： " 良好

△： " やや不良

×： " 極めて不良

(以下余白)

	実験 番号	処方 番号	崩壊剤 番号	崩壊インデックス (cm)/20℃									総合 評価
				5° 硬水			10° 硬水			20° 硬水			
				5 分	15 分	30 分	5 分	15 分	30 分	5 分	15 分	30 分	
発 明 例	1	I	1	6	16	25	6	17	25	5	15	25	◎
	2	"	2	7	19	25	7	14	25	6	15	25	◎
	3	"	3	6	18	25	5	16	25	5	14	25	◎
	4	II	1	5	17	25	5	18	25	5	14	25	◎
	5	"	2	6	17	25	6	16	25	5	16	25	◎
	6	"	3	5	18	25	7	14	25	6	15	25	◎
比 較 例	7	I	4	3	9	23	3	8	24	2	6	20	○
	8	"	5	3	8	25	3	7	24	2	7	21	○
	9	"	6	3	10	25	3	9	25	2	6	21	○
	10	II	7	0	3	8	0	3	8	0	1	4	×
	11	"	8	0	4	8	0	3	7	0	2	5	×
	12	"	9	0	3	6	0	2	5	0	1	3	×

上表が示す如く、本発明組成物（実験番号1～6）では硬度20°という極端な硬水の場合でも、より硬度の低い水に対するのと同様の崩壊指数を示す。これに反し対照組成物（実験番号7～12）の崩壊指数は前者に比し明らかに低く、殊に崩壊剤としてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム及びリグニンスルホン酸ナトリウムを

## 手続補正書（自発）

昭和57年2月5日

特許庁長官 島田 春樹 殿

1. 事件の表示

昭和57年1月30日提出の特許願  
昭和 年 願 第 号

2. 発明の名称 水中崩壊性の良好な粒状農薬組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

フリガナ シヤキョウ コシチゾウ ケイコク ケイコウ  
住 所 京都市下京区西七条東久保町55番地  
フリガナ ダイイチ ケイコウ ケイコウ  
氏 名 (名称) 第一工業製薬株式会社  
ミ ウラ タカ ヒコ  
代表者 三 浦 隆 彦

4. 代 理 人

住 所 大阪市淀川区東三国1丁目32番12号  
リビース新御堂606号  
氏 名 弁理士(6294) 門 脇 清 彦

5. 補正命令の日付 なし

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象 明細の「発明の詳細な説明」の項。

8. 補正の内容

(1) 明細書、(7)頁、4行目：「過酸化ベンジイル」とあるのを、「過酸化ベンゾイル」と改める。

特許庁

57.2.8

特許出願人 第一工業製薬株式会社

代 理 人 弁理士 門 脇

